

Einige Pentafluorphenylderivate des Siliciums

Von

E. Hengge, E. Starz und W. Strubert

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 26. März 1968)

Durch Reaktion von SiHCl_3 mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgCl}$ entsteht $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiH}$, das durch Chlorierung zum $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiCl}$ und durch *Wurtz*-Synthese zum Disilan $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ weiterreagiert. An Hand der SiH-Schwingung des Silans und der chemischen Eigenschaften des Disilans wird die elektronenziehende Wirkung des C_6F_5 -Substituenten auf das Si und die Schwächung der SiSi-Bindung demonstriert.

$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiH}$, formed by the reaction of HSiCl_3 and $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgCl}$, reacts with chlorine to give $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiCl}$. The latter in a *Wurtz* reaction yielded the disilan $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

The electron-withdrawing effect of the C_6F_5 -group on the silicon atom and the weakening of the Si—Si-bond is demonstrated by the Si-H valence vibration and the chemical properties of the disilane.

Der Pentafluorphenylrest ist als elektronenziehender Substituent von besonderem Interesse für manche Fragen der Siliciumchemie. Wie wir schon früher zeigen konnten, sind Si—Si-Bindungen durch äußere Elektroneneinflüsse von Substituenten beeinflussbar¹; ihre Stärke nimmt mit der Elektronenbelastung des Siliciums, vermutlich durch $d\pi d\pi$ -Bindungsanteile, zu. Diese Elektronenbelastung ist durch Substituenten mit freien Elektronenpaaren, die mit Si eine $d\pi p\pi$ -Wechselwirkung eingehen, zu erhalten. Untersuchungen an einfachen niedermolekularen Disilanen² wie auch bathochrome Verschiebungen und das Auftreten

¹ E. Hengge, Fortschr. chem. Forsch. **9**, 145 (1967).

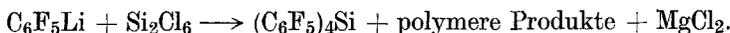
² E. Hengge, Chemie-Doz. Tagung Mainz 1965 (noch unpubliziert), s. a. E. Hengge und N. Holschmidt, Mh. Chem. **99**, 340 (1968).

von Farben an polymeren Verbindungen, wie $(\text{SiX})_n$ ³ und Siloxenderiva-
ten⁴ zeigten diesen Effekt. Es erschien uns daher sinnvoll, eine Si—Si-
Bindung auch dahingehend zu untersuchen, ob ein elektronenziehender
Effekt eine Schwächung der Si—Si-Bindung bewirkt. Als Substituenten
kommen für diesen Zweck vor allem die CF_3 -Gruppe und die C_6F_5 -Gruppe
in Frage. Während die CF_3 -Gruppe durch die schlechte Metallierungs-
und Grignardierungsbereitschaft präparativ noch Schwierigkeiten ver-
ursacht, ist es uns gelungen, mit der C_6F_5 -Gruppe ein Disilan zu syntheti-
sieren. Die Synthese und die Eigenschaften dieser Verbindungen werden
im folgenden beschrieben.

Aus Pentafluorchlor- bzw. Pentafluorbrombenzol lassen sich bekannt-
lich sowohl Grignard- als auch Li-Verbindungen herstellen⁵. Erste Ver-
suche, mit einer Pentafluorphenylmagnesiumchlorid-Lösung direkt Si_2Cl_6
zu substituieren, brachten keinen Erfolg. Die Si—Si-Bindung wird durch
die Grignard-Verbindung vollkommen gespalten:



Auch die Reaktion mit Pentafluorphenyllithium erwies sich als nicht
geeignet:



Als überwiegende Reaktionsprodukte konnten lediglich tetrasubstituiertes
Silan sowie ein weißes, in den üblichen organischen Lösungsmitteln
unlösliches polymeres Produkt, das beim Erhitzen bis 500° C nicht
schmolz, keine wesentliche Farbänderung zeigte und bei Behandlung
mit $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3$ sich an der Oberfläche durch ausgeschiedenes Ag schwarz
färbte, isoliert werden.

Offensichtlich erfolgt in beiden Fällen primär zwar eine Substitution,
als zweiter Schritt erfolgt jedoch sofort die Spaltung der Si—Si-Bindung,
die bereits als sehr labil erscheint.

Es erschien daher zweckmäßiger, die Substitution erst vorzunehmen
und das monomere Produkt, beispielsweise $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiCl}$, mittels einer
Wurtz-Synthese zu koppeln.

Das gewünschte Ausgangsprodukt sollte sich leicht aus SiCl_4 mit
 $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgCl}$, in entsprechenden stöchiometrischen Mengen eingesetzt,
herstellen lassen. Die Synthese erfolgt auch ohne Schwierigkeit, jedoch
läßt sich die Trennung von den nebenher entstandenen Bis(pentafluor-
phenyl)-dichlorsilan und Tetrakis(pentafluorphenyl)-silan nur unvoll-
kommen durchführen. Weder destillativ noch durch Sublimation gelingt

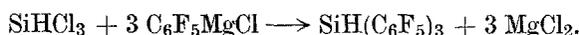
³ E. Hengge und G. Scheffler, Mh. Chem. **95**, 1450 (1964).

⁴ E. Hengge und K. Pretzer, Chem. Ber. **96**, 470 (1963).

⁵ E. Nield, R. Stephens und J. C. Tetlow, J. chem. Soc. **1959**, 166; R. J. Harper, E. J. Solonski und C. Tamborski, J. Org. Chem. **29**, 2385 (1964).

eine befriedigende Trennung. Die Analysen zeigen immer wieder gemischte Produkte an. In jedem Fall tritt als Hauptprodukt Tetrakis(pentafluorphenyl)-silan auf, wie auch von früher festgestellt wurde⁶.

Als sinnvoller Syntheseweg erwies sich schließlich die Substitution von SiHCl_3 mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgCl}$, das in glatter Reaktion das bisher unbekannte $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiH}$ liefert:



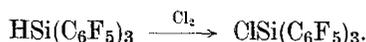
Bei diesem Tris(pentafluorphenyl)-silan ist eine auffallende Verschiebung der Si—H-Valenzschwingung zu beobachten. Der gefundene Wert von 2295 cm^{-1} liegt, wie Tab. 1 zeigt, zwischen den Cl- und F-Silanen und zeigt somit eine Verstärkung der Si—H-Bindung durch die elektro-negative Wirkung des Pentafluorphenyl-Substituenten. Ähnlich wie *Gilman*⁷ bei der Untersuchung schon $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{H}$ und $\text{PhSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$

Tabelle 1.

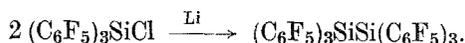
$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}^8$	2118 cm^{-1}
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}^8$	2248 cm^{-1}
Cl_3SiH^8	2257 cm^{-1}
F_3SiH^9	2315 cm^{-1}

SiH in versch. X_3SiH -Verbindungen

gefunden hat, läßt sich auch in diesem Fall die Si—H-Bindung leicht und in guter Ausbeute chlorieren:



Das erhaltene Chlorsilan ist dann mittels der *Wurtz*-Synthese in das gesuchte Disilan überzuführen:



Die *Wurtz*-Synthese läßt sich nur mit Li in Diglyme bei Zimmertemp. durchführen, in anderen Lösungsmitteln, wie Benzol, Petroläther, Tetrahydrofuran oder Diäthyläther, erfolgt keine Reaktion. Mit Natrium, Na/K-Legierung oder mit Li bei erhöhter Temperatur tritt das Fluor in Reaktion, es entstehen LiF, Tetrakis(pentafluorphenyl)silan und polymere Substanzen, die nach dem IR-Spektrum ähnlich gebaut sind wie die beim Umsatz mit Si_2Cl_6 und $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ erhaltenen Polymeren. Hexakis(pentafluorphenyl)-disilan bildet weiße Kristalle, die sich in organischen

⁶ L. Wall, R. Donald und W. Pummer, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4846 (1960).

⁷ G. Fearon und H. Gilman, J. Organomet. Chem. **10**, 409 (1967).

⁸ L. Smith und N. Angelotti, Spectrochim. Acta **14**, 412 (1959).

⁹ C. Newman, S. R. Polo und M. K. Wilson, Spectrochim. Acta **15**, 793 (1959).

Lösungsmitteln sehr schlecht lösen und an der Luft stabil sind; das UV-Maximum liegt bei 270 m μ . Im Gegensatz zu Hexaphenyldisilan reagiert es in methanol. NaOH unter H₂-Entwicklung, mit Alkalimetall wie Li reagiert es langsam bereits in der Kälte. AgNO₃/NH₃ gibt nur eine schwache Braunfärbung von ausgeschiedenem Ag; Brom greift in der Kälte nicht an.

Die bisher erhaltenen spektroskopischen Ergebnisse und die chemischen Eigenschaften des mit Pentafluorphenyl substituierten Disilans zeigen, daß die erwartete Wirkung des (C₆F₅)-Substituenten eintritt. Sie ist allerdings nicht so stark, daß wesentliche Unterschiede im Verhalten der Si—Si-Bindung auftreten, oder daß gar eine spontane radikalische Spaltung eintreten würde.

Experimenteller Teil

(alle Arbeiten unter N₂ bzw. Ar):

Darstellung von C₆F₅MgCl

Zu 12,17 g Mg (0,5 g-At) in 500 ml THF werden im Verlauf von 75 Min. 0,5 Mol (101 g) C₆F₅Cl, gelöst in 500 ml THF, zutropfen gelassen. Nach Anspringen der Grignardierung muß gekühlt werden. Durch Titration¹⁰ wurde eine Ausb. von 98,5 g (= 0,435 Mol) C₆F₅MgCl festgestellt.

Darstellung von HSi(C₆F₅)₃

Zu einer Lösung von 0,145 Mol (= 14,5 ml) HSiCl₃ in 200 ml P \ddot{A} werden im Verlauf von 4 Stdn. 98,5 g (0,435 Mol) C₆F₅MgCl, in 750 ml THF gelöst (s. oben), unter Röhren eingetroppt, das Lösungsmittel abgezogen und das entstandene Produkt sublimiert (0,001 Torr, 85° C); Ausb.: 77% d. Th., Schmp.: 130—133°, Sdp._{0,2}: 141—144° C. Die volumetrische Bestimmung durch Alkalizersetzung ergibt 0,21% H (Nachweis, daß der gesamte Wasserstoff als Si—H vorliegt). Die Substanz ist in Benzol, P \ddot{A} und Tetrachloräthan löslich, jedoch daraus nicht umkristallisierbar, da sie beim Ausfallen schlecht kristallisiert.

C₁₈HF₁₅Si (530). Ber. C 40,80, H 0,19, Si 5,66.
Gef. C 40,56, H 0,18, Si 5,31.
MG 496.

Chlorierung zu ClSi(C₆F₅)₃

49,6 g HSi(C₆F₅)₃ werden in 500 ml Tetrachloräthan gelöst und 6 Stdn. Chlor unter Rückflußkochen eingeleitet (140° C). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt rohes Tris(pentafluorphenyl)chlorsilan (Ausb.: 94% d. Th.), das durch Destillation (Sdp._{0,02}: 118—120°) und Umkrist. aus P \ddot{A} gereinigt wird. Schmp.: 91—93° C.

C₁₈ClF₁₅Si (564,5). Ber. C 38,35, Cl 6,29, Si 4,98.
Gef. C 38,93, Cl 6,67, Si 5,27.
MG (ebull., Diäthyläther): 567.

¹⁰ M. S. Kharasch und O. Reinmuth, Grignard Reaction of Nonmetallic Substances, S. 94, Prentice-Hall Inc., New York 1954.

Kopplung zum Hexakis(pentafluorphenyl)disilan

5 g $\text{ClSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ werden in 250 ml Diglyme mit dem fünffachen Überschuß Li 24 Std. bei Zimmertemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstandes mit *PÄ* oder Benzol wird das gewünschte Produkt durch Sublimation (200° C, 0,001 Torr) isoliert. Ausb. 17%, als Nebenprodukte entstehen Tetrakis(pentafluorphenyl)silan und polymere Verbindungen. Schmp.: 303—305° (unkorr.).

$\text{C}_{36}\text{F}_{30}\text{Si}_2$. Ber. C 40,81, F 53,90, Si 5,30.
Gef. C 41,50, F 51,10, Si 5,70.

Die alkalische Zersetzung mit Monoglyme/ H_2O / NaOH liefert pro Mol $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiSi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ theor. 1 Mol H_2 , gefunden wurden 0,93 Mol H_2 . Auf Grund der sehr schlechten Löslichkeit konnte das *MG* nicht bestimmt werden.

IR-Spektrum (in cm^{-1}): 1647 (s), 1602 (vw), 1585 (vw), 1524 (vs), 1478 (vs), 1468 (vs), 1384 (s), 1330 (vw), 1297 (s), 1261 (vw), 1242 (vw), 1170 (wsh), 1132 (vs), 1097 (vs), 1039 (vw), 1028 (vw), 974 (vs), 912 (vw), 857 (vw), 829 (vw), 758,5 (m), 729 (w), 634 (s), 590,5 (m), 528 (vs), 452,5 (vs), 440,5 (vs), 419 (m), 340,2 (s), 313,5 (w), 291 (w).